开尔文公式在计算固体化合物分解过程中的应用*

庄国波
(盐城工学院团委，盐城，224003)

人们用开尔文公式计算弯曲液面的饱和蒸汽压：

$$\ln\frac{P_r}{P_o}=\frac{2\sigma M}{\rho RTr} \tag{1}$$

其中：P_r、P_0 分别指温度为 T 时曲率半径为 r、∞(即水平状态)时液体的饱和蒸汽压；σ 指液体的表面张力；M 指液体的摩尔质量；ρ 指该液体的密度。

当液面为凸形时(如小液滴)，$r>0$，存在 $P_r>P_0$，即液体在凸液面上的饱和蒸汽压大于水平液面上的饱和蒸汽压；同理，当液面为凹形时，$r<0$，存在 $P_r<P_0$，即液体在凹液面上的饱和蒸汽压小于水平液面的饱和蒸汽压。

在固体化合物的分解过程中，生产实践的经验告诉我们，在相同温度时，固体粒径越小分解压越大；压力一定时，固体粒径越小分解温度越低。

本文将开尔文公式计算弯曲液面饱和蒸汽压应用到计算固体化合物如 Ag_2O、$CaCO_3$、Fe_2O_3、CuO 等的分解过程中，计算其分解压和分解温度，得到与经验相符的结论。

下面以 $CaCO_3$ 的分解为例说明计算的方法。

1　一定温度下，固体粒径减小，分解压增大

已知：500℃时，$CaCO_3$(s)的密度 ρ 为 $3.9\times10^3 kg\cdot m^{-3}$，表面张力 σ 为 $1.21N\cdot m^{-1}$，实验测得分解压力 P_0 为 101.325Pa[1]，即 500℃下分解反应达平衡时 $P_{CO_2}=101.325Pa$。现将 $CaCO_3$ 粉碎成平均粒径为 $3\times10^{-8}m$ 的粉末，假定 ρ、σ 近似不变，分解压变为 P_r。

将上述数据代入开尔文公式(1)，得到下式

$$\ln\frac{P_r}{101.325Pa}=\frac{2\times1.21N\cdot m^{-1}\times100.09\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}}{3.9\times10^3kg\cdot m^{-3}\times8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times773.15K\times3\times10^{-8}m}$$

求得 $P_r=139.829Pa$。

由此可见，在温度不变的情况下，将 $CaCO_3$(s)粉碎后，可以提高其分解压，即分解反应达平衡时 CO_2 气体的压力增大了。

2　分解压不变时，粒径减小，分解温度降低

2.1　正常粒径时 $Ca(CO_3)_3$(s)的分解温度

反应 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$的标准吉布斯函数变：

$$\Delta_rG^\theta=\Delta_fG^\theta_{m,CaO(s)}+\Delta_fG^\theta_{m,CO_2(g)}-\Delta_fG^\theta_{m,CaCO_3(s)} \tag{2}$$

* 收稿日期：1996－09－28

由文献[2]查得25℃时 $\Delta_f G^\theta_{m,CaO(s)} = -604.2kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f G^\theta_{m,CO_2(g)} = -394.36kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f G^\theta_{m,CaCO_3(s)} = -1128.8kJ \cdot mol^{-1}$

代入(2)式，求得

$$\Delta_r G^\theta = -130.24kJ \cdot mol^{-1}$$

因为

$$\Delta_r G^\theta = -RT\ln K^\theta_{298} \tag{3}$$

式中K^θ_{298}为298K时反应的标准平衡常数，$K^\theta_{298}=P_{CO_2}/P^\theta$，$P^\theta$为标准压力，$P^\theta=101325Pa$，将$\Delta_r G^\theta=130.24kJ \cdot mol^{-1}$代入(3)式中，得 $K^\theta_{298}=1.5211\times10^{-23}$

此时

$$P_{CO_2} = 1.5211 \times 10^{-23}P^\theta = 1.5413 \times 10^{-18}Pa \tag{4}$$

反应的焓变

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_f H^\theta_{m,CaO(s)} + \Delta_f H^\theta_{m,CO_2(g)} - \Delta_f H^\theta_{m,CaCO_3(s)} \tag{5}$$

由文献[2]查得25℃时 $\Delta_f H^\theta_{mCaO(s)} = -635.09kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H^\theta_{mCO_2(g)} = -393.51kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H^\theta_{mCaCO_3(s)} = -1206.8kJ \cdot mol^{-1}$

代入(5)式，求得 $\Delta_r H^\theta = 178.2kJ \cdot mol^{-1}$

由文献[2]查得该反应$\Delta C_p=-1.98J \cdot mol^{-1}$，此值很小，在在近似计算时可以忽略。

根据基尔霍夫公式 $\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT$

可以近似认为此反应的$\Delta_r H$不随温度而变。

为求分解温度，设$P_{CO_2}=101325Pa$，则 $K^\theta_T=\dfrac{P_{CO_2}}{P^\theta}=1$

根据化学反应的等压方程

$$\ln\frac{K^\theta_{298}}{K^\theta_T} = -\frac{\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right) \tag{6}$$

将$\Delta_r H$、K^θ_{298}、K^θ_T代入(6)式，解得 T=1105.7K(文献值为1173K)

2.2 减小粒径时，$CaCO_3$的分解温度

25℃时，将$CaCO_3$粉碎成直径为$3\times10^{-8}m$的粉末，近似地设σ、ρ不变：

由式(4)，25℃时，正常粒径下，$P_{CO_2}=1.5413\times10^{-18}Pa$，将上述数据代入开尔文公式(1)中，得

$$\ln\frac{P_r}{1.5413\times10^{-18}Pa} = \frac{2\times1.21N\cdot m^{-1}\times100.09\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}}{3.9\times10^{3}kg\cdot m^{-3}\times8.314J\cdot mol^{-1}\cdot k^{-1}\times298.15K\times3\times10^{-8}m}$$

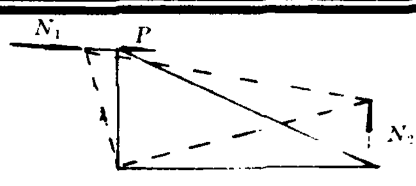
解得$P_r=3.5530\times10^{-18}Pa$。

25℃时，小粒径$CaCO_3$分解 $K^\theta=\dfrac{P_r}{P_\theta}=\dfrac{3.5530\times10^{-13}Pa}{101325Pa}=3.5065\times10^{-23}$

为求分解温度，设$P_{CO_2}=101325Pa$，则 $K^\theta_T=\dfrac{P_{CO_2}}{P^\theta}=1$

(下转第72页)

$$\Delta l_1 = -\frac{N_1 l_1}{E_1 A_1} + \alpha_1 l_1 \Delta t \qquad \Delta l_2 = \frac{N_2 l_2}{E_2 A_2} - \alpha_2 l_2 \Delta t$$



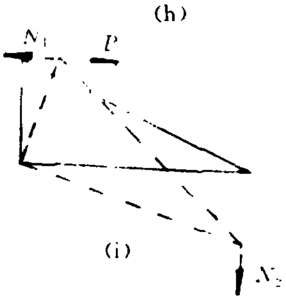
(h)

4、设①杆缩短，压力；②杆伸长，压力(图 h)。

则　　平衡条件：$N_1+P=2N_2$

　　　变形条件：$\Delta l_2 = 2\Delta l_1$

$$\Delta l_1 = \frac{N_1 l_1}{E_1 A_1} - \alpha_1 l_1 \Delta t \qquad \Delta l_2 = -\frac{N_2 l_2}{E_2 A_2} + \alpha_2 l_2 \Delta t$$



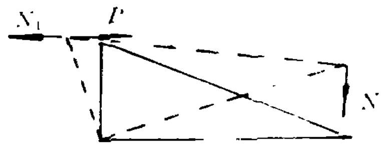
(i)

5、设①杆伸长，拉力；②杆缩短，拉力(图 i)。

则　　平衡条件：$2N_2+P=N_1$

　　　变形条件：$\Delta l_2 = 2\Delta l_1$

$$\Delta l_1 = \frac{N_1 l_1}{E_1 A_1} + \alpha_1 l_1 \Delta t \qquad \Delta l_2 = -\frac{N_2 l_2}{E_2 A_2} - \alpha_2 l_2 \Delta t$$



(j)

6、设①杆缩短，压力；②杆伸长，拉力(图 j)。

则　　平衡条件：$2N_2+P=N_1$

　　　变形条件：$\Delta l_2 = 2\Delta l_1$

$$\Delta l_1 = \frac{N_1 l_1}{E_1 A_1} - \alpha_1 l_1 \Delta t \qquad \Delta l_2 = \frac{N_2 l_2}{E\backslash - 2A_2} + \alpha_2 l_2 \Delta t$$

从以上六种形式中，任取一种求解得到的 N_1、N_2 即是载荷 P 和温度共同作用下①杆、②杆内的内力。其结果与叠加法完全相同。比较二解题方法可看出，用综合法较叠加法简单。但用综合法时应注意两点：一是要满足静力平衡条件；二是杆内的内力与杆的变形要一一对应，即设杆的内力为拉力，杆的变形为伸长；杆的内力为压力，杆的变形为缩短。若设杆的内力为拉力，实际杆的变形为缩短，则应加负号。

(上接第 74 页)

代入化学反应等压方程(6)中，得

$$\ln\frac{3.5065\times10^{-23}}{1} = \frac{178.2\times10^3\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right)$$

解得 $T=1060.0K$，与正常粒径的分解温度相比，下降了

$$\Delta T = 1105.7K - 1060.0K = 45.7K$$

上述计算过程中，作了诸多方面的近似，此外，小固体颗粒表面比液滴表面更不规则，曲率半径不可能到处相等，小固体颗粒的表面上不同曲率半径处应有不同的表面张力，所以用这一公式计算的值与文献值之间有一点差距。

以上应用开尔文公式对 $CaCO_3$ 的分解过程进行了计算，结果与经验一致。就 $CaCO_3$ 分解生产生石灰的反应而言，减小固体的粒径，可以降低分解温度，节省能源，方便操作。应用开尔文公式研究金属氧化物如 Ag_2O、Fe_2O_3、CuO 等的分解过程能对解决金属的防腐等方面的问题有一定的指导作用。

参考文献

1　天津大学物理化学教研室编. 物理化学(下册). 第 3 版. 1983

2　南京大学物理化学教研室编. 物理化学(上册). 第 4 版. 1990